PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Serial No.: 09/750,682

Confirmation No.: 8198

In re Application of:

Chishio HOSOKAWA et al.

Group Art Unit: 2879

Filed: January 2, 2001

Examiner: German Colon

For: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND MANUFACTURING
METHOD THEREOFCLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
 P.O. Box 1450
 Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

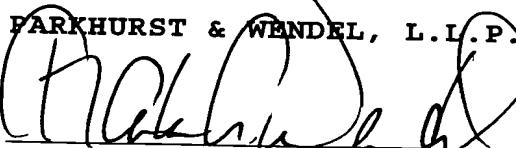
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Appln. 11-124477, filed April 30, 1999

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.


Charles A. Wendel
 Registration No. 24,453

December 29, 2004

Date

CAW/jmz

Attorney Docket No. HEIW:003
 PARKHURST & WENDEL, L.L.P.
 1421 Prince Street, Suite 210
 Alexandria, Virginia 22314-2805
 Telephone: (703) 739-0220

PLEASE ACCEPT THIS AS
 AUTHORIZATION TO DEBIT
 OR CREDIT FEES TO
 DEP. ACCT. 16-0331
 PARKHURST & WENDEL

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年 4月30日

出願番号
Application Number: 平成11年特許願第124477号
ST. 10/C] : [JP1999-124477]

出願人
Applicant(s): 出光興産株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年12月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋

【書類名】 特許願

【整理番号】 IDK1109A

【提出日】 平成11年 4月30日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00
H05B 33/22

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

【氏名】 細川 地潮

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

【氏名】 川村 久幸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

【氏名】 中村 浩昭

【特許出願人】

【識別番号】 000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086759

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003434

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、

陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、

第1の電極と非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体が設けてあるとともに、前記半導体層の縁部に対して第2の電極が電気接続してあることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記第2の電極が、前記半導体層の縁部から水平方向に延設された延長部に対して電気接続してあることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記第2の電極が、前記半導体層の縁部に対して、2箇所以上で電気接続してあることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記第2の電極が、格子状またはくし型状にパターン化してあることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記非単結晶材料が、ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、およびZnTeSeからなる群から選択される少なくとも一つのカルコゲナイト材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記非単結晶材料が、Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Siからなる群から選択される少なくとも一つの金属酸化物の非縮体半導体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記非単結晶材料が、非晶質カーボンまたはダイアモンドラ

イクカーボンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記第2の電極と、前記有機発光媒体との間に、電気絶縁部が設けてあることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

陽極を形成する工程と、非単結晶材料を用いて半導体層を形成する工程と、有機発光媒体を形成する工程と、陰極を形成する工程と、を含むとともに、半導体層の縁部に対して陽極または陰極を電気接続することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【請求項10】 前記陽極を形成する工程および前記陰極を形成する工程、あるいはいずれか一方の工程において、パターン化する工程を含むことを特徴とする請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する場合がある。）およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）に好適な発光面積が大きく、取り出し光量が多い有機EL素子およびそのような有機EL素子が効率的に得られる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の有機EL素子が、例えば、特開平3-262170号公報に開示されている。図8を参照しながら構成を説明すると、有機層122が第1の電極121と、第2の電極123とに挟まれて設けてあり、かつ、少なくとも第1の電極121が、無機半導体、例えば、GaP、GaAlAs、GaAsP、ZnS等の単結晶半導体材料から構成されている。そして、第1の電極121がn型半導体

である場合、第1の電極121と有機層122の接合面を、第1の電極121から有機層122への電子注入接合としてあり、トンネル効果により電子注入を図っている。また、第1の電極121がp型半導体である場合、第1の電極121と有機層122の接合面を、第1の電極121から有機層122への正孔注入接合としてあり、トンネル効果により正孔注入を図っている。なお、図8中、第1の電極121を記号P、有機層122を記号O、第2の電極123を記号Mで表している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平3-262170号公報に開示された有機EL素子は、図8に示すように第1の電極121と、第2の電極123とを対向させ、いずれかの電極121、123から光を取り出すため、電極に使用可能な材料が制限されたり、光透過率の関係で青色光を取り出すことが困難であるという問題が見られた。また、電極121、123を単結晶半導体材料から構成しているため、製造上の制約から大面積の有機EL素子を作製することが困難であった。

【0004】

そこで、本発明の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、陽極または陰極のいずれか一方の電極（第1の電極）と、非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体を設けるとともに、半導体層の縁部に対して、他方の電極（第2の電極）を電気接続することにより、従来の問題を解決できることを見出した。

よって、本発明は、外部に取り出す光量を多くすることができるとともに、幅広い種類の電極材料を使用することができ、しかも大面積の有機EL素子を提供すること、およびこのような有機EL素子が効率的に得られる製造方法を提供すること目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機EL素子において、陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、第1の電極と非単結晶材料からなる半導体層と

の間に有機発光媒体が設けてあるとともに、半導体層の縁部に対して第2の電極が電気接続してあることを特徴としている。

このように構成することにより、半導体層から光を外部に取り出すことができるため、光量を多くすることができる。また、陽極と陰極とが実質的に対向していないため、外部に取り出す光量等との関係で、電極に使用可能な材料が制限されることはなく、さらに、電極を非単結晶材料から構成してあるため、大面積の有機EL素子とすることが可能である。

【0006】

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極が、半導体層の縁部から水平方向に延設された延長部に対して電気接続してあることが好ましい。

このように構成することにより、第2の電極と半導体層との間の電気接続箇所を大面積とすることができます、また、第2の電極と、有機発光媒体との間のショートを防止することができます。

なお、半導体層の水平延長部において、第2の電極は、有機発光媒体と同一平面となる位置に形成しても良く、あるいは、水平延長部に凹部を設け、そこに形成しても良い。

【0007】

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極が、半導体層の2箇所以上の縁部に電気接続してあることが好ましい。

このように構成することにより、第2の電極と半導体層との間の電気接続箇所を大面積とすることができます、1箇所の電気接続箇所が不良となつても、他の電気接続箇所により導通を確保することができます。

【0008】

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極が、格子状またはくし型状にパターン化してあることが好ましい。

このように構成することにより、有機発光媒体を均一に発光させることができるとともに、外部に取り出すことができる光量を多くすることができる。

【0009】

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、およびZnTeSeからなる群から選択される少なくとも一つのカルコゲナイト材料であることが好ましい。

このような非単結晶材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。また、これらの非単結晶材料から構成された半導体層であれば、外部に取り出す光量を多くすることができる。

【0010】

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Siからなる群から選択される少なくとも一つの金属酸化物の非縮合半導体であることが好ましい。

このような非単結晶材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。また、これらの非単結晶材料から構成された半導体層であれば、外部に取り出す光量を多くすることができる。

【0011】

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、非晶質カーボンまたはダイアモンドライカーボンであることが好ましい。

このような非単結晶材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。また、これらの非単結晶材料から構成された半導体層であれば、外部に取り出す光量を多くすることができる。

【0012】

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極と、有機発光媒体との間に、電気絶縁部が設けてあることが好ましい。

このように構成することにより、第2の電極と、有機発光媒体との間のショートやクロストークを確実に防止することができる。

【0013】

また、本発明の別の態様は、陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機EL素子の製造方法であり、陽極を形成する工程と、非単結晶材料を用いて半導体層を形成する工程と、有機発光媒体を形成する工程と、陰極を形成す

る工程と、を含むとともに、半導体層の縁部に対して陽極または陰極を電気接続することを特徴としている。

このように実施することにより、各形成工程の順序を種々とすることができるので、有機EL素子の製造が容易となる。また、非単結晶材料を用いて半導体層を形成しているため、製造上の制約が少なく、大面積の有機EL素子を作製することが可能である。

【0014】

また、本発明の有機EL素子の製造方法を実施するにあたり、陽極または陰極を形成する工程において、パターン化する工程を含むことが好ましい。

このように実施することにより、有機EL素子の発光のうち、外部に取り出せる光量を増加させることができる。また、このように実施することにより、陽極または陰極と、半導体層との接触面積を増大させることもできる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

【0016】

[第1の実施形態]

まず、図1を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。図1は、第1の実施形態における有機EL素子100の断面図であり、支持基板15上に、非単結晶材料からなる半導体層14と、有機発光媒体12と、陰極（第1の電極）10とが順次に形成してある。そして、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18に対して、陽極（第2の電極）16を電気接続してある。

したがって、このように構成してあることにより、半導体層14から光を外部に取り出すことができるため、光量を多くすることができる。また、陽極（第2

の電極) 16と陰極(第1の電極) 10とが実質的に対向していないために、幅広い種類の電極材料を使用することができ、外部との電気接続も容易となる。さらに、半導体層14を非単結晶材料から構成してあるため、大面積の半導体層14を形成することができる。したがって、その上に有機発光媒体12等が形成できるため、結果として大面積の有機EL素子100の構成とすることが可能である。

【0017】

(1) 有機発光媒体

①構成材料

有機発光層の構成材料として使用する有機発光材料は、以下の3つの機能を併せ持つことが好ましい。

(a) 電荷の注入機能：電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができる一方、陰極あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能。

(b) 輸送機能：注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能。

(c) 発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能。

【0018】

ただし、上記(a)～(c)の各機能全てを併せもつことは、必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性より大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。したがって、有機発光層における電子の移動が促進されて、有機発光層の中央付近で正孔と再結合可能な材料であれば好適に使用することができる。

【0019】

ここで、有機発光層における再結合性を向上させるために、有機発光材料の電子移動度を、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の値とするのが好ましい。この理由は、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 未満の値となると、有機EL素子における高速応答が困難となったり、発光輝度が低下する場合があるためである。

したがって、有機発光材料の電子移動度を、1. $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$

$2/V \cdot s$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $1.2 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/V \cdot s$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0020】

また、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度よりも、電子移動度を小さく制限しているのは、この逆となると、有機発光層に使用可能な有機発光材料が過度に制限される場合があり、また、発光輝度が低下する場合があるためである。一方、有機発光材料の電子移動度を、正孔移動度の $1/1000$ よりも大きく制限しているのは、電子移動度が過度に小さくなると、有機発光層の中央付近で正孔と再結合することが困難となり、やはり発光輝度が低下する場合があるためである。

したがって、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度 (μ_h) と電子移動度 (μ_e) とが、 $\mu_h/2 > \mu_e > \mu_h/500$ の関係を満足するのがより好ましく、 $\mu_h/3 > \mu_e > \mu_h/100$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

【0021】

また、第1の実施形態において、有機発光層に、上述した一般式 (1) ~ (3) で表されるスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することが好ましい。このようなスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することにより、上述した有機発光層における有機発光材料の電子移動度および正孔移動度の条件を容易に満足することができる。

【0022】

ここで、炭素数が 6 ~ 40 の芳香族基のうち、好ましい核原子数 5 ~ 40 のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナ NSリル、ピレン、コロニル、ビフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。

また、好ましい核原子数 5 ~ 40 のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナ NSリレン、ピレンレン、コロニレン、ビフェニレン、ターフェニレン、ピローリレン、フラニレン、チオフェニレン、ベンゾチオフェニレン、オキサジアゾリレン、ジフェニルアントラニレン、インドリレン

ン、カルバゾリレン、ピリジレン、ベンゾキノリレン等が挙げられる。

【0023】

なお、炭素数が6～40の芳香族基は、さらに置換基により置換されても良く、好ましい置換基として、炭素数1～6のアルキル基（エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、炭素数1～6のアルコキシ基（エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-アブトキシ基、t-アブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0024】

また、有機発光層に、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体を併用することも好ましい。

また、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料、例えば4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル等をホストとし、当該ホストに青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいはホストと同様の蛍光色素をドープした材料を併用することも好適である。

【0025】

②形成方法

次に、有機発光層を形成する方法について説明する。かかる形成方法は特に制限されるものではないが、例えば、真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法、スパッタリング法等の方法を探ることができる。例えば、真空蒸着法により形成する場合、蒸着温度50～450℃、不活性ガス中、真空度 1×10^{-7} ～ 1×10^{-3} Pa、成膜速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃の条件を探ることが好ましい。

また、接着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液状態とした後、これをス

ピンコート法等により薄膜化することによっても、有機発光層を形成することができる。

【0026】

③膜厚

有機発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、具体的に5nm～5μmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、有機発光層の膜厚が5nm未満となると、発光輝度や耐久性が低下する場合があり、一方、有機発光層の膜厚が5μmを超えると、印加電圧の値が高くなる場合があるためである。

したがって、発光輝度や印加電圧の値等とのバランスがより良好となることから、有機発光層の膜厚を10nm～3μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20nm～1μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0027】

（2）半導体層

①種類

半導体層の種類は、単結晶材料でなければ使用可能であるが、大別して、下記のカルコゲナイト材料、金属酸化物の非縮合半導体および有機半導体材料が好ましい。このような有機半導体材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。また、これらの非単結晶材料から構成された半導体層であれば、透明性が高く、半導体層から外部に光を取り出した場合に光量を多くすることができる。

【0028】

カルコゲナイト材料としては、ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、およびZnTeSeからなる群から選択される少なくとも一つが挙げられる。

これらのうち、ZnSSeの三元系カルコゲナイト材料の場合、Zn_xSe_y (x+y=1、0<x<1、0<y<1) で表される範囲で、混晶化が可能である。また、ZnMgSSeの四元系カルコゲナイト材料の場合、Zn_pMg_gSe_xSe_y (p+g=1、0<p<1、0<g<1、x+y=1、0<x<1、0<

$y < 1$ ）で表される範囲で、混晶化が可能である。

さらに、カルコゲナイト材料にアクセプター材料やドナー材料をドーピングすることも好ましい。具体的には、Li、Cu、Na、Ag、N、F等の材料をドーピングすることが好ましい。

【0029】

また、金属酸化物の非縮体半導体としては、Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Siからなる群から選択される少なくとも一つが挙げられる。

これらの金属酸化物の非縮体半導体（電荷濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 未満）は、通常、三元系や四元系で用いられるが、ドーパント量や酸素空孔量を制御したり、あるいは組成比を制御することにより、好ましい電荷濃度や比抵抗値の範囲内の値とすることができます。例えば、 SnO_2 ：Alは、通常、縮体半導体として用いられているが、Alをドナー不純物として3～10 at. %添加することにより、非縮体半導体とすることができます。さらに、InZnOは、通常、縮体半導体として用いられているが、Si、Mg、Alをドナー不純物として1～20 at. %添加することにより、非縮体半導体とすることができます。

【0030】

また、有機半導体材料としては、非晶質カーボンやダイアモンドカーボンが挙げられる。

これらの有機半導体材料は、水素原子をさらに含有しても良いし、あるいは、ボロン、リンなどのアクセプター性材料またはドナー性材料を添加して、p型あるいはn型半導体材料とすることも好ましい。

【0031】

②特性

半導体層の光透過率を大きくすることができますから、エネルギーギャップ（バンドギャップエネルギー）が2.7 eV以上の値を有することが好ましい。

この理由は、エネルギーギャップの値をこのように大きくしておけば、電子障壁効果が得られ、有機発光媒体を超えて半導体層へ移動することが少なくなる。したがって、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子の発光輝度を高めることができる。

【0032】

また、半導体層の電荷濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、半導体層の電荷濃度が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 未満となると、駆動電圧が著しく高くなる場合があるためであり、一方、半導体層の電荷濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えると、金属として作用する場合が生じ、有機発光媒体で生じる励起状態が失活しやすくなる場合があるためである。したがって、半導体層の電荷濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0033】

また、半導体層の比抵抗値を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、半導体層の比抵抗値が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となると、金属として作用する場合が生じ、有機発光媒体で生じる励起状態が失活しやすくなる場合があるためであり、一方、半導体層の比抵抗値が $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ を超えると、駆動電圧が著しく高くなる場合があるためである。

【0034】

ただし、典型的な大きさの有機EL素子の画素 ($300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$) を形成し、DC駆動させる場合には、半導体層の比抵抗値を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。半導体層の比抵抗値をこのような範囲内の値とすることにより、より均一な発光を得ることができる。

また、典型的な大きさの有機EL素子の画素 ($300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$) を形成し、パルス駆動させる場合には、半導体層の比抵抗値を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。半導体層の比抵抗値をこのような範囲内の値とすることにより、デューティ比に応じて、所定時間内に大電流を流すことができる。

【0035】

③膜厚

半導体層の膜厚を $1 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、半導体層の膜厚が 1 nm 未満となると、連続膜でなくなる場合があるためで

あり、一方、半導体層の膜厚が700nmを超えると、光取り出しの効率が低下する場合があるためである。

したがって、半導体層の膜厚を5～500nmの範囲内の値とするのがより好ましく、10～300nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0036】

(3) 電極

本発明によれば、陽極と陰極とが実質的に対向しておらず、半導体層から外部に光を取り出すことができるため、陽極や陰極に対する種類制限を著しく低減させることができる。

一方、本発明によれば、第2の電極としての陽極または陰極から、半導体層への正孔や電子の移動性を考慮して、陽極や陰極の種類や特性を定めることが好ましい。なぜならば、第2の電極としての陽極または陰極に正孔や電子が注入されると、半導体層の縁部である電気接続箇所を通過して、面積が大きい半導体層へと移動するためである。

【0037】

以下、第1の電極に用いる陽極又は陰極の材料の例を上げるが、第2の電極は前述の半導体層への注入を良好にできるならば各種金属又は電気伝導性化合物が用いられる。

①陽極

陽極としては、仕事関数の大きい（例えば、4.0eV以上）金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド（ITO）、インジウム亜鉛オキサイド、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

また、陽極の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0038】

②陰極

一方、陰極には、仕事関数の小さい（例えば、4.0 eV未満）金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

また陰極の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000 nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0039】

③電極位置

陽極または陰極を、半導体層の縁部と電気接続する第2の電極とした場合の、この第2の電極の位置について図1～図6を参照しながら説明する。ただし、本発明における第2の電極の位置は、図1～図6に示す位置に限られるものではなく、図1～図6に示す位置を組み合わせたものであっても良く、さらに半導体層の縁部と電気接続可能な位置であれば、図示した以外の位置であっても良い。

【0040】

図1は、一部上述したように、第1の実施形態の有機EL素子100における第2の電極16の位置を示しており、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18に凹部20が設けてあり、この凹部20内に陽極（第2の電極）16が形成されている。

このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16と半導体層14との間の電気接続箇所を大面積としたり、ショートの発生を防止したり、さらには、外部との電気接続が容易となる。また、このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16の上面と、半導体層14の上面とが一致して平坦となるため、絶縁性等の処理が容易となる。

【0041】

図2は、第1の実施形態の変形例（その1）の有機EL素子102における第2の電極16の位置を示しており、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18の表面に、陽極（第2の電極）16が形成されている。このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16と半導体層14との間

の電気接続箇所を大面積とすることができます。また、第2の電極16と、有機発光媒体12との間の距離を長くすることができるため、ショートの発生を有効に防止することができる。さらに、第1の電極10と、第2の電極16とは、それぞれ同一方向、この図2では上面方向が露出しているため、これを利用して外部との電気接続が容易となる。

【0042】

図3は、第1の実施形態の変形例（その2）の有機EL素子104における第2の電極16の位置を示しており、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18であって、有機発光媒体12が設けられた側と反対側に第2の電極16が形成されていることを示している。

このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16と半導体層14との間の電気接続箇所を大面積とすることができます、また、電気絶縁性処理を施すことなく第2の電極16と、有機発光媒体12との間のショート発生を有効に防止することができる。

なお、この例でも、図1に示されたと同様の理由により、延長部18に凹部22が設けられており、この中に第2の電極16が形成されている。

【0043】

図4は、第1の実施形態の変形例（その3）の有機EL素子106における第2の電極16の位置を示しており、第2の電極16が、半導体層の縁部（側端）17に直接形成されていることを示している。

このような位置に第2の電極16を形成すると、横方向の有機EL素子106の構成をコンパクトにすることができる。

なお、図4に示す有機EL素子106の場合、半導体層14の縁部（側端）17にテーパを設けたり、凹凸を設けたりして、第2の電極16と、半導体層14との接触面積（電気接合面積）を大きくするのがより好ましい。

【0044】

図5は、第1の実施形態の変形例（その4）の有機EL素子108における第2の電極34の位置を示しており、有機発光媒体および第1の電極等を省略した状態で示している。この例では、第2の電極34が、パターン化されてレール状

に複数本設けてある。また、半導体層32も第2の電極34に沿って、パターン化されてレール状に複数本設けてある。そして、第2の電極34が、半導体層32の縁部（側端）36に沿って電気接続されている。

よって、このような位置に第2の電極34を形成すると、第1の電極（図示せず。）と、第2の電極34との間に電圧を印加することにより、半導体層32（図示せず。）での抵抗による電圧減少（電圧降下）を効果的に防ぐことができる。

また、このような位置に第2の電極34を形成した場合、たとえば第2の電極34に垂直に第1の電極を配置した場合に、有機EL素子（画素）108をマトリクス状に配置することができる。したがって、大面積の半導体層32の発光面から多くの光量を取り出すことができ、しかも薄型の表示装置を提供することができる。

【0045】

図6は、第1の実施形態の変形例（その5）の有機EL素子110における第2の電極40の位置を示しており、図6（a）は、第2の電極40が、格子状にパターン化されて支持基板42上に形成されていることを平面的に示しており、図6（b）は、この第2の電極40および一部露出した支持基板42を全面的に覆うように半導体層44が設けられており、記号Tで示される箇所から外部に光が取り出されることを断面的に示している。また、図示はしないが、この半導体層44上有機発光媒体および第1の電極を形成することにより、有機EL素子110が構成されることになる。

したがって、このような位置に第2の電極40を形成すると、第2の電極40が半導体層44を囲むように電気接続されるため、第2の電極40と半導体層44との間の電気接続箇所を大面積とことができ、半導体層での抵抗による電圧減少（電圧降下）を効果的に防ぐことができる。また、このような位置に第2の電極40を形成すると、第1の電極（図示せず。）との配置関係で、有機EL素子（画素）110をマトリクス状に配置することができる。そして、大面積の半導体層44の発光面から多くの光を取り出すことができる。なお、一画素の中に第2の電極と半導体層とに上記構成を含んでも良い。さらに、図6に示す構成

体をドット（画素の一部分）として2次元配列しまトリックスとしても良い。

【0046】

（4）支持基板

次に、有機EL素子における支持基板15について説明する。かかる支持基板は、機械的強度に優れ、水分や酸素の透過性が少ないものであれば、この種の有機エレクトルミネッセンス表示装置に常用されているものをそのまま用いることができる。具体的には、例えば、厚さ100～2000μmのガラス基板やセラミックス基板等を挙げることができる。

【0047】

（5）構成例

第1の実施形態の有機EL素子は、陽極を第2の電極とし、陰極を第1の電極として、実質的に①の構成としてあるが、他の構成要素、例えば正孔注入層や電子注入層と組み合わせて②～④の有機EL素子の構成を採ることも好ましい。また、陽極を第1の電極とし、陰極を第2の電極とした⑤～⑧の有機EL素子の構成を採ることも好ましい。以下に、好ましい有機EL素子の構成例①～⑧を具体的に例示する。なお、下記の記号+の意味は半導体層の縁部に第2の電極を配置していることを示している。

【0048】

- ①基板／半導体層／有機発光層／陰極（第1の電極）+陽極（第2の電極）
- ②基板／半導体層／正孔注入層／有機発光層／陰極+陽極
- ③基板／半導体層／有機発光層／電子注入層／陰極+陽極
- ④基板／半導体層／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極+陽極
- ⑤基板／半導体層／有機発光層／陽極（第1の電極）+陰極（第2の電極）
- ⑥基板／半導体層／電子注入層／有機発光層／陽極+陰極
- ⑦基板／半導体層／有機発光層／正孔注入層／陽極+陰極
- ⑧基板／半導体層／電子注入層／有機発光層／正孔注入層／陽極+陰極

【0049】

[第2の実施形態]

次に、本発明の第2の実施形態である有機EL素子の製造方法について図7（

a) ~ (d) を参照しながら説明する。図7 (a) ~ (d) は第2の実施形態にかかる製造方法の各工程における有機EL素子を模式的に示す説明図である。なお、以下の説明では、有機EL素子の製造方法を中心に説明するものとし、構成材料等については、第1の実施形態で説明した内容と同様とすることができる。

【0050】

①陽極（第2の電極）の形成

図7 (a) は、支持基板15上に、陽極（第2の電極）16を設けた状態を示している。

この陽極16の形成方法は特に制限されるものでないが、例えば、スパッタリング法（蒸着法）と、フォトリソグラフィ法とを組み合わせて所定位置に形成することができる。具体的には、支持基板15上に、スパッタリング法を用いて全面的に陽極層を形成し、次いで、フォトリソグラフィ法によりパターン化して、将来的に半導体層14の縁部17と電気接続される位置に、正確に陽極16を形成することができる。

【0051】

なお、支持基板上の陽極形成位置に凹部を設けておき、そこに陽極を形成することにより、支持基板の上面位置と、陽極表面位置とを一致させて、平坦とすることができる。したがって、このように陽極を形成すると、後工程で半導体層を形成した場合に、半導体層の縁部と確実に電気接続することができる。また、このように陽極を形成すると、陽極が電気絶縁性の支持基板内に埋設されることになり、電気絶縁性材料を用いることなく、後工程で形成される有機発光媒体との電気絶縁性を確実に保持することができる。

【0052】

②半導体層の形成

図7 (b) は、支持基板15上であって、陽極（第2の電極）16に隣接させて半導体層14を設けた状態を示している。すなわち、陽極16を、端部17において電気接続可能な状態に半導体層14を設けた状態を示している。

この半導体層14の形成方法についても特に制限されるものでないが、例えば、前工程に続いて、スパッタリング法（蒸着法）を実施することにより、所定位

置に形成することができる。すなわち、前工程で陽極層をエッチングした後に、レジストを剥離して、さらに半導体層14を全面的に形成し、フォトリソグラフィ法によりパターニングすることにより、半導体層14を所定位置に容易かつ短時間に形成することができる。

なお、陽極16と半導体層14を一部重ねた状態、例えば、図3に示すように凹部22を設けて半導体層14を形成する場合には、さらにフォトリソグラフィ法を用いて、半導体層14を所定位置に形成することも好ましい。

【0053】

③有機発光媒体の形成

図7(c)は、半導体層14上に有機発光媒体12を設けた状態を示している。この有機発光媒体12の形成方法も特に制限されるものでないが、例えば、蒸着時に、マスクを用いることにより所定位置に形成することができる。また、有機発光媒体12を、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、中間界面層等から構成する場合には、それぞれ蒸着法を繰り返すことにより正確に形成することができる。

【0054】

また、有機発光媒体12を形成する際に、レジストを兼ねて、陽極16上に、電気絶縁性層(図示せず)を設けておくのが好ましい。このように電気絶縁性層を形成することにより、陽極と有機発光媒体との間の電気絶縁性を確実に確保することができる。したがって、有機EL素子を構成した場合のショートやクロストークの発生を有效地に防止することができる。

なお、このような電気絶縁性層は、光硬化性のエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、およびシロキサン系樹脂等から構成するのが好ましい。

【0055】

④陰極(第1の電極)の形成

図7(d)は、有機発光媒体12上に陰極(第1の電極)10を設け、有機EL素子106を構成した状態を示している。この陰極(第1の電極)10についても、上述したように、例えば、スパッタリング法(蒸着法)と、フォトリソグラフィ法とを組み合わせて所定位置に形成することができる。

【0056】

以上説明したように、第2の実施形態では、半導体層14の形成を、陽極16の形成後に行っているが、この逆に実施することも好ましい。すなわち、先に半導体層14を形成し、次いで陽極16を形成することにより、図1、図2および図5に示すような有機EL素子100、102、108を容易に作製することができる。また、基板上に第2の電極を形成する場合の他、第1の電極を基板上に設け、さらに有機発光媒体半導体層を設けた後、半導体層の縁部に第2の電極を設けても良い。

【0057】

【実施例】

【実施例1】

(1) 有機EL素子の製造

①陰極（第2の電極）の形成

厚さ1.1mm、縦200mm、横200mmの透明なガラス基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N₂（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）およびオゾンを用いてさらに10分間洗浄した。次いで、洗浄したガラス基板上に、スパッタリング装置（日本真空技術（株）製）を用いて、Al/Si合金（Si：1atm%）からなる薄膜（膜厚100nm）を形成した。このAl/Si合金薄膜を、フォトリソグラフィを用いて、図6（a）に示すように格子状にパターン化（線幅：20μm、格子ピッチ：320μm）した。したがって、半導体層を設けた場合には、陰極（第2の電極）と、半導体層とが、縁部にて電気接続することになる。

【0058】

②半導体層の形成

陰極が形成されたガラス基板をArプラズマ洗浄した後、この基板上に、真空蒸着装置（日本真空技術（株）製）を用いて、膜厚150nmのZnSeとZnCl₂を同時蒸着してn型半導体層を形成した。また、ZnSeの蒸着は、真空度 1×10^{-6} Torr、加熱温度760～780℃の条件で行い、ZnCl₂の蒸着は、半導体層の比抵抗値が $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ となるように行った。なお、4

端子法にて半導体層の電荷濃度を測定し、 $5 \times 10^{15} \text{ c m}^{-3}$ であることを確認した。

【0059】

③有機発光媒体の形成

次いで、Alq (8-ヒドロキシキノリンのAl錯体) を60nm、NPD (N, N'-ジ-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン) を20nmおよびTPD74 (4, 4'-ビス-(N, N-ジ-(m-トリル)アミノ)-4"-フェニルトリフェニルアミン) を20nm、CuPc (銅フタロシアニン) を20nm、それぞれ順次に蒸着して、有機発光媒体を形成した。

なお、Alqは発光層、NPDは正孔輸送層、TPD74は正孔注入層、CuPcは中間界面層として機能する。

【0060】

④陽極（第1の電極）の形成

最後に、陽極（第1の電極）として、Auを20nm、Alを100nmの厚さに蒸着し、実施例1の有機EL素子を得た。

【0061】

(2) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、陽極（第1の電極）と陰極（第2の電極）との間に、DC7Vの電圧を印加したところ、緑色発光が得られた。そして、3mA/ cm^2 の電流が流れ、その際の発光輝度は54cd/ m^2 であった。

さらに、初期発光輝度を100cd/ m^2 として定電流駆動したところ、480時間の半減寿命が得られた。

【0062】

[実施例2]

(1) 有機EL素子の製造

①陽極（第2の電極）の形成

実施例1と同様に、格子状にパターン化（線幅：20 μm 、格子ピッチ：320 μm ）されたAl/Si合金薄膜を形成して、陽極（第2の電極）とした。

【0063】

②半導体層の形成

陽極が形成されたガラス基板をArプラズマ洗浄した後、この基板上に、真空蒸着装置(日本真空技術(株)製)を用いて、膜厚が30nmとなるようにCdSとCuとを同時蒸着してp型半導体層を形成した。また、蒸着は、真空度 1×10^{-6} Torr、基板温度160°Cの条件で行い、Cuの蒸着は、半導体層の比抵抗値が $2 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ となるように行った。また、4端子法にて半導体層の電荷濃度を測定し、 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であることを確認した。なお、応用物理31(1992年)1770に記載されているように、別途、得られたCdS:Cuは、p型半導体としての特性を示すことを確認した。

【0064】

③有機発光媒体の形成

次いで、TPD74を200nm、NPDを20nm、Alqを60nm、それぞれ順次に蒸着して、有機発光媒体を形成した。なお、TPD74は正孔注入層、NPDは正孔輸送層、Alqは発光層としてそれぞれ機能する。

【0065】

④陰極(第1の電極)の形成

最後に、陰極(第1の電極)として、LiF(0.5nm)ついで、Alを200nmの厚さに蒸着し、実施例2の有機EL素子を得た。

【0066】

(2) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、陰極(第1の電極)と陽極(第2の電極)との間に、DC7Vの電圧を印加したところ、緑色発光が得られた。そして、2.7mA/cm²の電流が流れ、その際の発光輝度は32cd/m²であった。

さらに、初期発光輝度を100cd/m²として定電流駆動したところ、620時間の半減寿命が得られた。

【0067】

[比較例1]

(1) 有機EL素子の製造

実施例1における格子状にパターン化（線幅：20μm、格子ピッチ：320μm）されたAl/Si合金薄膜（陰極）を形成しなかったほかは、実施例1と同様に有機EL素子を製造した。

【0068】

（2）有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、半導体層と陽極（第1の電極）との間に、DC7Vの電圧を印加したところ、半導体層に給電した付近にて、直径5mm程度のスポット的な発光しか得られなかった。

すなわち、陰極を設けず、 $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ と高抵抗の半導体層に電圧を直接印加しても、ほとんど発光せず、有機EL素子として機能しないことを確認した。

【0069】

【比較例2】

（1）有機EL素子の製造

実施例1におけるAl/Si合金薄膜（陰極）を格子状にパターン化せずに、全面的に形成したほかは、実施例1と同様に有機EL素子を製造した。

【0070】

（2）有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、Al/Si合金薄膜とAn/Al（陰極）との間に、DC7Vの電圧を印加したところ、外部に取り出せる光量が、実施例1の1/50程度に低下した。すなわち、全面的に形成した陰極を介して外部に光を取り出すと、陰極に吸収される光量が多くなるため、実施例1のようにAl/Si合金薄膜（陰極）をパターン化して、半導体層の縁部に対して電気接続することの優位性が確認された。

【0071】

【発明の効果】

本発明の有機EL素子によれば、第1の電極（陽極または陰極）と非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体を設け、かつ、半導体層の縁部に第2の電極（陰極または陽極）を電気接続することにより、第1の電極と第2の電極

とを実質的に対向させる必要がなくなった。したがって、以下のような効果が得られるようになった。

【0072】

①大面積の半導体層を効率的に形成することができるようになった。したがって、このような半導体層上に有機発光媒体等を形成することにより、均一な特性を有し、かつ大面積の有機EL素子を提供することができる。

【0073】

②薄膜の半導体層からEL発光を外部に取り出すことができるようになった。したがって、従来、電極において吸収されていた光についても効率的に外部に取り出すことができる。また、第2の電極が半導体層の縁部に設けてあるため、EL発光を外部に取り出す際に第2の電極が遮光部材とならない。さらに、光透過率等の関係で、従来半導体単結晶に光が吸収され、取り出しが困難であった青色発光についても、効率的に外部に取り出すことができる。

【0074】

③第2の電極の位置が有機発光媒体の横方向に設けてあるため、第2の電極と第1の電極の短絡が防げるようになった。すなわち短絡は素子の表示欠陥となるので、本発明の構成によりこのような表示欠陥を有効に取り除くことができる。

【0075】

④第1の電極および第2の電極に使用可能な材料制限が緩やかになったため、いずれの電極にも、例えば低抵抗の金属材料を使用することができるようになった。したがって、低電圧駆動が可能であり、消費電力が低く、しかも、応答速度が速い有機EL素子を提供することができる。

【0076】

⑤半導体層に無機半導体材料を用いた場合には、耐熱性や耐久性に優れており、長時間駆動させても発光輝度の劣化が少ない有機EL素子を提供することができるようになった。

【0077】

また、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、第1の電極（陽極または陰極のいずれか一方）を形成する工程と、非単結晶材料からなる半導体層を形成す

る工程と、有機発光媒体を形成する工程と、有機発光媒体の縁部に第2の電極（第1の電極とは異なる電極）を形成する工程と、を含むことにより、各形成工程順序の選択性が広くなった。また、非単結晶材料を半導体層に使用することから、均一な特性を有し、かつ大面積の有機EL素子を容易に製造することができるようになった。さらに、第1の電極と第2の電極とを対向させて形成する必要がなくないため、取り出し光量を多くすることができるとともに、幅広い電極材料を使用することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

第1の実施形態における有機EL素子の構造を説明するための断面図である。

【図2】

第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その1）。

【図3】

第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その2）。

【図4】

第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その3）。

【図5】

第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その4）。

【図6】

第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その5）。

【図7】

第2の実施形態にかかる製造方法を説明するための断面図である。

【図8】

従来の有機EL素子の構造を説明するための断面図である。

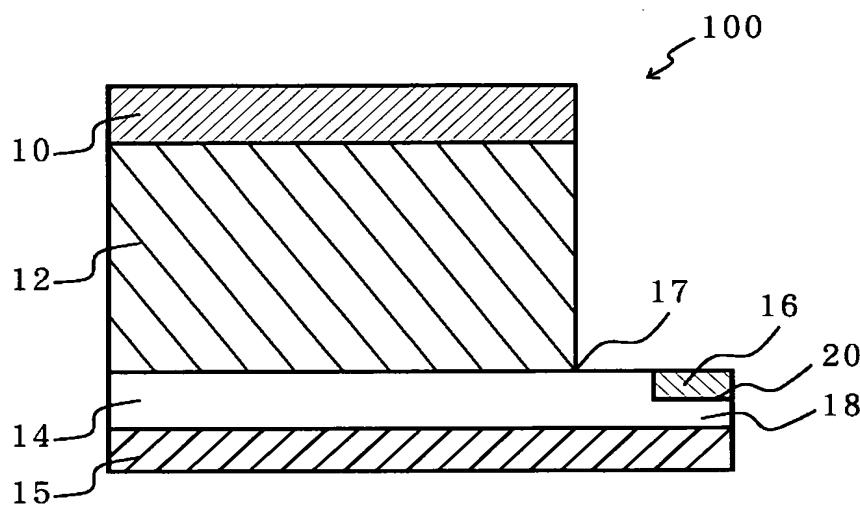
【符号の説明】

- 10 第1の電極
- 12 有機発光媒体
- 14、32、44 半導体層
- 15、30、42 支持基板
- 16、34、40 第2の電極
- 17、36 縁部
- 18 延長部
- 19 電気絶縁層
- 20 凹部
- 100、102、104、106、108、110 有機EL素子

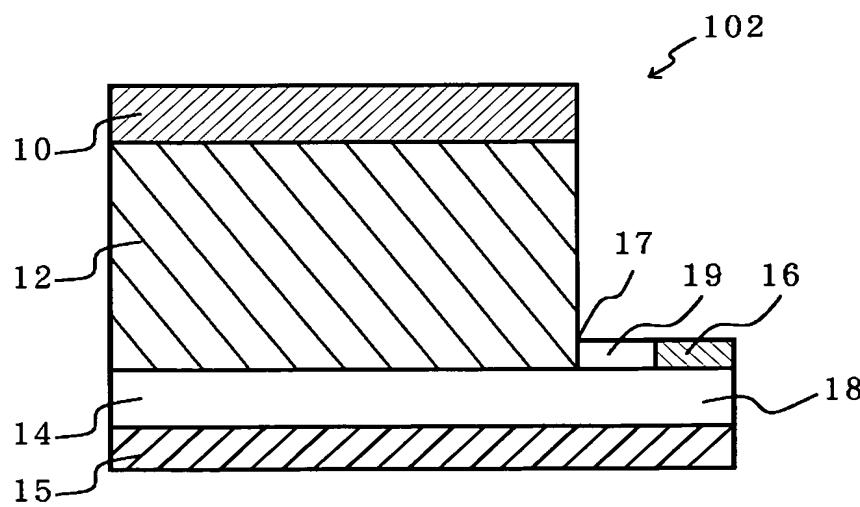
【書類名】

図面

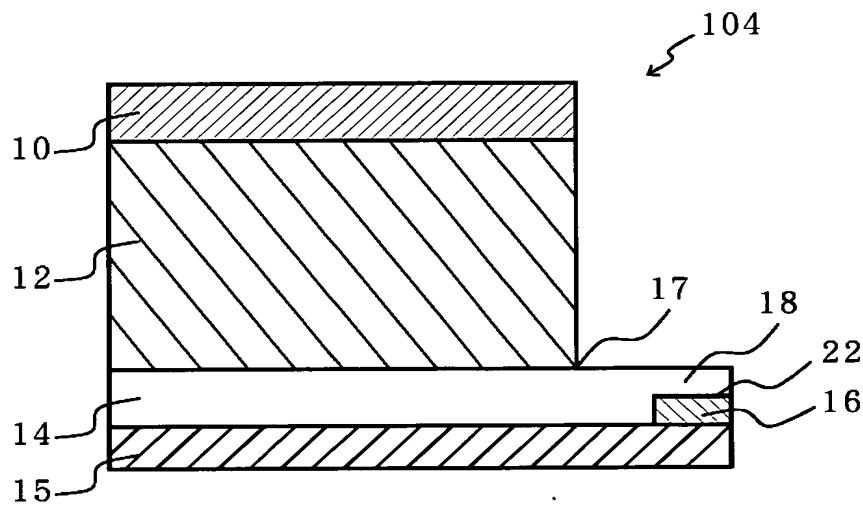
【図 1】



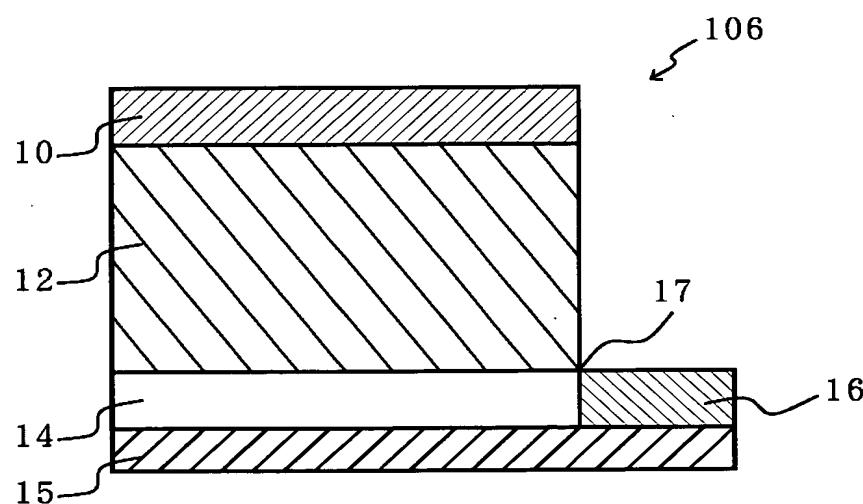
【図 2】



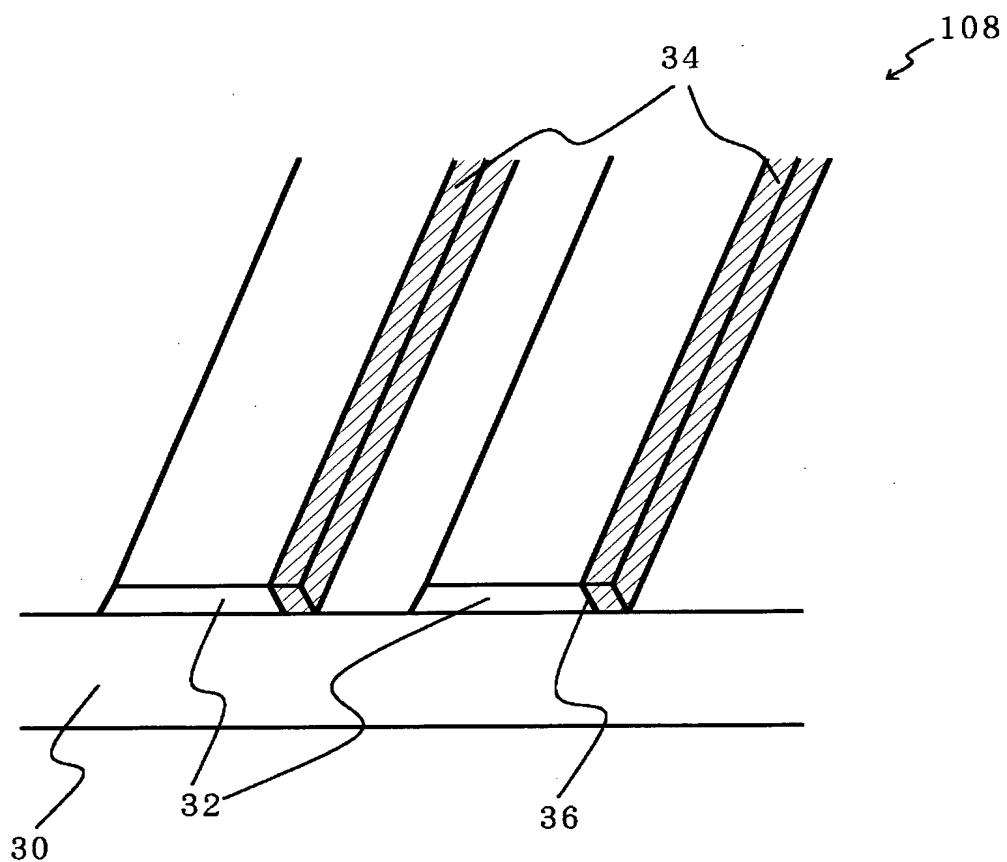
【図3】



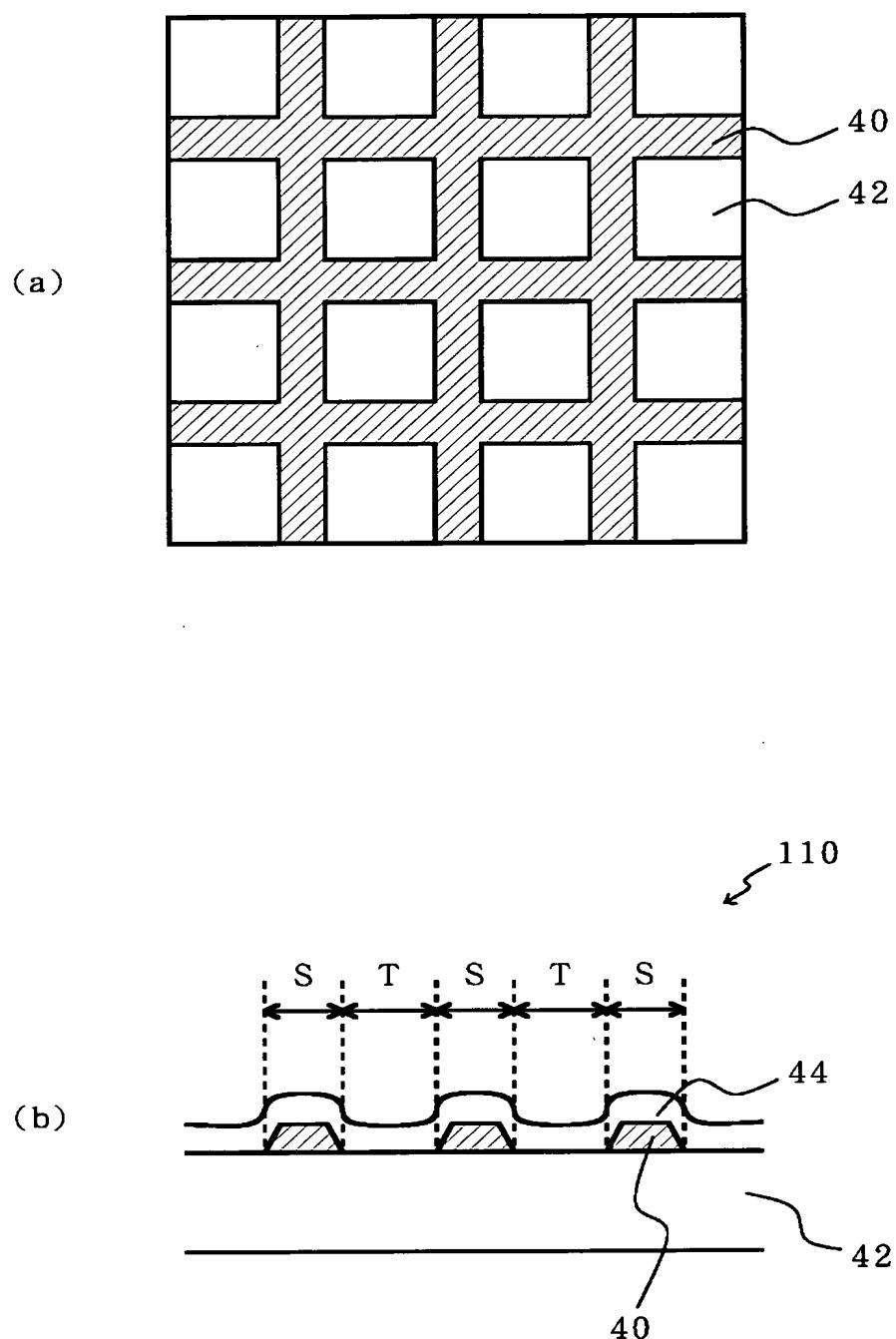
【図4】



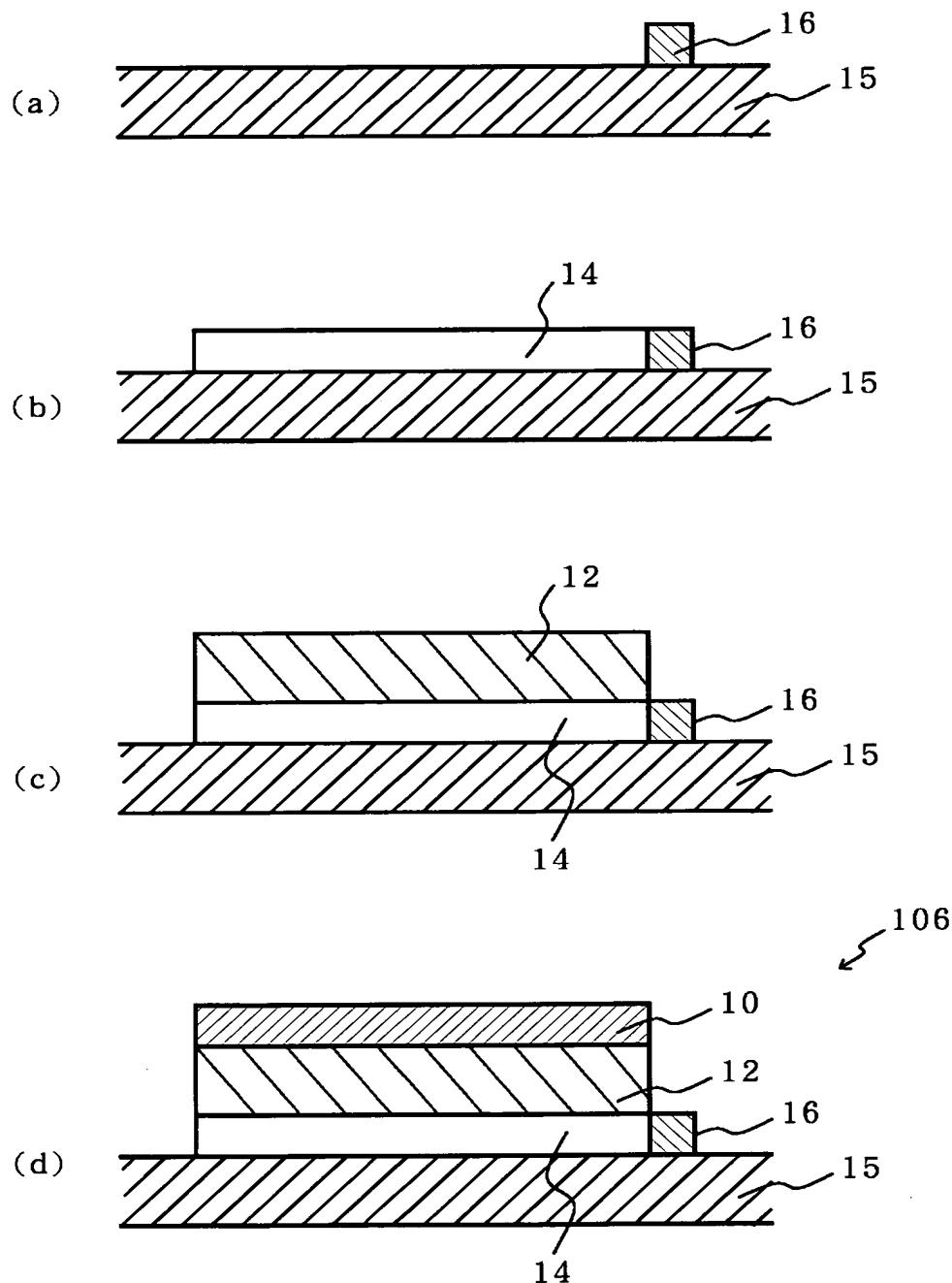
【図5】



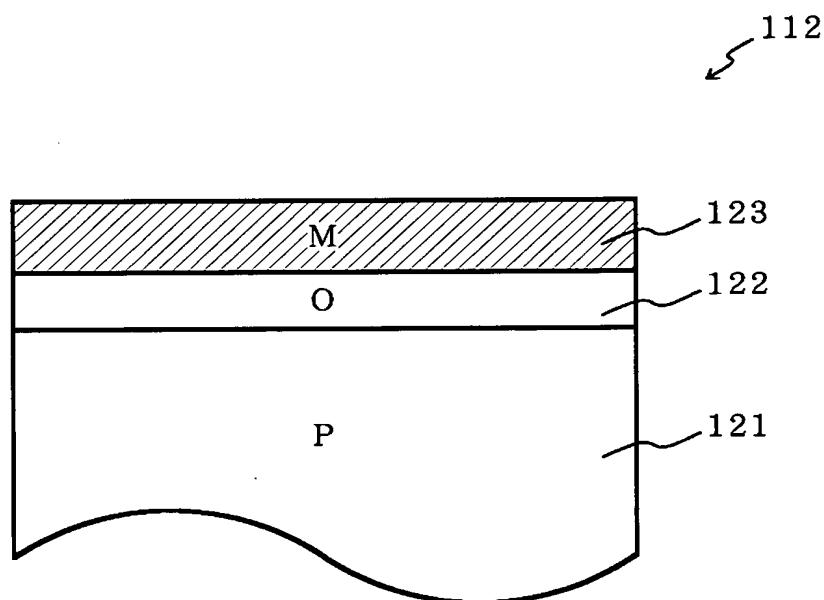
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光面積が大きく、取り出し光量が多い有機EL素子およびそのような有機EL素子が効率的に得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、第1の電極と非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体を設けるとともに、半導体層の縁部に対して第2の電極を電気接続する。

【選択図】 図1

特願平11-124477

出願人履歴情報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏 名 出光興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.